



Technè

La science au service de l'histoire de l'art et de la
préservation des biens culturels

46 | 2018

Science et conservation

Effets du nettoyage et du conditionnement sur la dégradation des PVC plastifiés

Effects of cleaning and conditioning on the degradation of plasticized PVCs

Adeline Royaux, Nathalie Balcar, Isabelle Fabre-Francke, Sophie Cantin,
Clémentine Bollard, Gilles Barabant et Bertrand Lavédrine



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/technè/516>

DOI : 10.4000/technè.516

ISSN : 2534-5168

Éditeur

C2RMF

Édition imprimée

Date de publication : 1 décembre 2018

Pagination : 114-118

ISBN : 978-2-11-152829-1

ISSN : 1254-7867

Référence électronique

Adeline Royaux, Nathalie Balcar, Isabelle Fabre-Francke, Sophie Cantin, Clémentine Bollard, Gilles Barabant et Bertrand Lavédrine, « Effets du nettoyage et du conditionnement sur la dégradation des PVC plastifiés », *Technè* [En ligne], 46 | 2018, mis en ligne le 19 décembre 2019, consulté le 24 juillet 2020. URL : <http://journals.openedition.org/technè/516> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/technè.516>



La revue *Technè. La science au service de l'histoire de l'art et de la préservation des biens culturels* est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Adeline Royaux
Nathalie Balcar
Isabelle Fabre-Francke
Sophie Cantin
Clémentine Bollard
Gilles Barabant
Bertrand Lavédrine

Effets du nettoyage et du conditionnement sur la dégradation des PVC plastifiés

Effects of cleaning and conditioning
on the degradation of plasticized PVCs

114

Résumé. Le polychlorure de vinyle plastifié est un polymère synthétique, largement utilisé depuis le milieu du XX^e siècle et jusqu'à nos jours, pour la production d'œuvres d'art et d'objets. Son état de conservation est souvent médiocre en raison de la migration des plastifiants. L'étude de l'impact du nettoyage et du mode de conditionnement de PVC vieillissant naturellement en environnement muséal sur leur évolution permet d'envisager des conditions de conservation préventives et curatives optimales afin d'en limiter les dégradations.

Mots-clés. PVC plastifié, vieillissement, phtalates, migration, nettoyage mécanique, conditionnement.

Abstract. Plasticized polyvinyl chloride is a synthetic polymer, widely used from the mid-20th century until today in the production of artworks and artefacts. Its condition is often mediocre owing to the migration of plasticizers. The study of the impact of cleaning and conditioning on the evolution of naturally ageing PVCs in a museum environment has enabled us to envisage optimum conditions for preventive conservation so as to mitigate the degradation process.

Keywords. Plasticized PVC, ageing, phthalates, migration, mechanical cleaning, conditioning.

Depuis le milieu du xx^e siècle, les matières plastiques sont largement utilisées dans la production d'objets de la vie quotidienne ainsi que dans la création artistique, devenant ainsi partie intégrante des collections patrimoniales. Parmi elles, le polychlorure de vinyle, communément dénommé PVC, est présent dans de nombreux domaines tels que les arts plastiques, les arts décoratifs et le design, l'ethnographie ou le patrimoine scientifique, technique et industriel. On le trouve sous toutes les formes et dans toutes les dimensions, de la figurine à la structure gonflable géante¹. Sa large gamme d'utilisation est liée à la possibilité d'en adapter la souplesse par ajout de plastifiant et ainsi de faciliter sa mise en œuvre. Les phtalates, et plus particulièrement le di-octylphtalate (DOP) et le di-éthylhexyl phtalate (DEHP), sont les plastifiants qui ont été les plus utilisés pour le PVC². En effet, reconnus toxiques depuis 2013, ils sont désormais substitués par d'autres composés de la même famille, mais également par des composés de nature différente, ce qui induit une variété importante de formulation chimique des PVC plastifiés.

Malgré l'apport des plastifiants en termes de modulation des propriétés mécaniques du PVC, l'absence de liaison chimique avec le polymère se traduit par un vieillissement prématuré du matériau lié à la migration progressive du plastifiant vers la surface du matériau³. Un bilan de l'état de conservation des objets patrimoniaux en PVC plastifié réalisé dans le cadre du projet POPART a en effet révélé l'état souvent médiocre des objets, même récents⁴. Les altérations les plus courantes sont la perte de souplesse du matériau et l'exsudation. Ce dernier phénomène, qui s'accompagne parfois de l'apparition de gouttelettes en surface, rend l'objet poisseux, favorise l'adhérence de poussières et peut ainsi modifier son apparence. Il est également susceptible d'entraîner l'adhésion du matériau de contact dans lequel l'objet est conservé. En outre, des études ont montré que la perte de plastifiant génère une accélération de la déshydrochloruration du PVC responsable du jaunissement du matériau⁵.

Ce constat montre qu'il est nécessaire d'établir à la fois des stratégies de conservation préventive et curative pour les

Adeline Royaux, post-doctorante, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), EA 2528, Institut des Matériaux, université de Cergy-Pontoise (adeline.royaux@u-cergy.fr). **Nathalie Balcar**, ingénieure d'études, département Restauration, C2RMF (nathalie.balcar@culture.gouv.fr). **Isabelle Fabre-Francke**, maître de conférences, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), EA 2528, Institut des Matériaux, université de Cergy-Pontoise (isabelle.fabre-francke@u-cergy.fr). **Sophie Cantin**, professeur, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), EA 2528, Institut des Matériaux, université de Cergy-Pontoise (sophie.cantin-riviere@u-cergy.fr). **Clémentine Bollard**, diplômée du Master de conservation-restauration des biens culturels de l'université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Atelier Curial (clementinebollard@hotmail.com). **Gilles Barabant**, chef de la filière xx^e siècle-art contemporain, département Restauration, C2RMF (gilles.barabant@culture.gouv.fr). **Bertrand Lavédrine**, professeur, directeur de l'unité de service et de recherche USR 3224, Centre de Recherche sur la Conservation (CRC) (lavedrin@mnhn.fr).

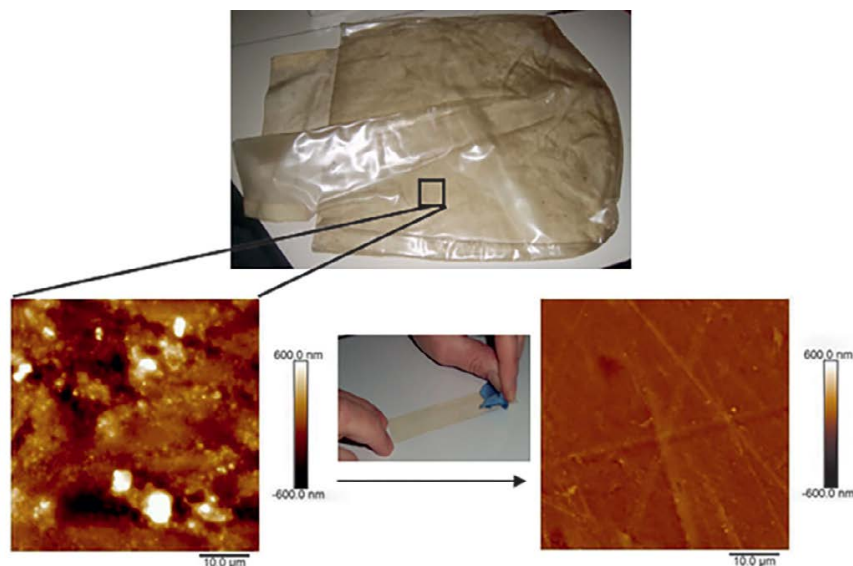


Fig. 1. Photo de la housse en PVC et images topographiques obtenues par microscopie à force atomique ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) avant et après nettoyage mécanique. © A. Royaux.

objets en PVC afin de ralentir leur vitesse de dégradation et traiter sans risque d'endommagement les surfaces altérées.

Concernant la conservation des œuvres en PVC plastifié, aucune recommandation particulière n'existe pour leur conditionnement⁶. Si le confinement des objets peut les protéger de facteurs extérieurs tels que les poussières, son impact sur le vieillissement du matériau est peu connu. En particulier, il est possible qu'en milieu confiné, le dégagement d'acide chlorhydrique produit par la déshydrochloruration du PVC accélère sa dégradation.

Il est souvent nécessaire de nettoyer les surfaces des PVC altérés afin d'éliminer les substances exogènes, comme les poussières, et endogènes, comme les exsudats apparus avec la migration du plastifiant⁷. Les études menées jusqu'à présent ont porté sur l'efficacité des méthodes de nettoyage utilisées et les modifications physiques ou chimiques immédiatement générées et à long terme⁸. Il semble cependant que l'effet à moyen et long terme du nettoyage des œuvres en PVC plastifié doive faire l'objet d'investigations plus approfondies, pour notamment évaluer si l'élimination des exsudats ne risque pas de favoriser la migration du plastifiant.

De nombreux travaux ont été réalisés sur les dégradations des PVC plastifiés ; néanmoins, ceux-ci sont généralement menés sur des matériaux neufs auxquels un vieillissement thermique artificiel est appliqué, le plus souvent avec des conditions drastiques (entre 90°C et 200°C) et sans contrôle de l'humidité⁹. Afin de se rapprocher des conditions de conservation d'œuvres en milieu muséal, la présente étude a été réalisée sur des films en PVC « anciens », puisque utilisés

comme housses de protection de mobilier du château de Versailles. Ces films ont naturellement vieilli pendant environ 30 ans dans une salle non climatisée et partiellement protégée des rayons du soleil. Ils présentent les altérations classiquement observées sur les œuvres patrimoniales en PVC : une coloration jaune qui n'est probablement pas d'origine et des exsudats visibles en surface (fig. 1). L'analyse par Py-GC-MS (Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec pyrolyse) de ces derniers a montré qu'ils étaient composés de poussières mais surtout

de conditionnement adaptés. De façon à accélérer le processus tout en simulant le vieillissement auquel un objet conservé en conditions muséales peut être soumis, un vieillissement par cycle de température et sous humidité contrôlée a été privilégié. Les films en PVC étudiés ont été soumis à un vieillissement thermique artificiel en enceinte climatique, avec un cycle de température de 2 jours à 80°C puis 1 jour à 25°C , et une humidité relative de 65 %. Ces paramètres permettent d'accélérer le vieillissement des PVC sans être trop drastiques et induire un processus de déshydrochloruration trop rapide¹⁰. Par ailleurs, la présence des exsudats a rendu possible l'étude de l'influence de leur nettoyage sur l'évolution ultérieure du matériau. Un nettoyage purement mécanique a été choisi afin de s'affranchir de l'interaction chimique éventuelle de solvants avec le PVC.

Méthodologie d'analyse

Afin d'évaluer l'effet du conditionnement, les films de PVC ont été soit suspendus directement dans l'enceinte (conditionnement ouvert), soit placés dans des boîtes en verre (conditionnement fermé). De plus, certains ont été préalablement nettoyés. Ainsi l'effet couplé du nettoyage et du conditionnement a été déterminé.

Lors d'interventions de conservation-restauration, différentes techniques de nettoyage peuvent être utilisées : mécaniques ou bien chimiques à l'aide de solvants ou de gels combinés à une action mécanique⁷. Notre choix s'est porté

sur un nettoyage mécanique doux à l'aide d'un chiffon microfibre polyester/polyamide. Un nettoyage unidirectionnel a été appliqué à raison d'environ 10 secondes par surface de 4 cm². Ce type de nettoyage sec limite le dépôt de fibres, comme cela a été observé avec les cotons-tiges ou certains types de chiffon, et permet d'éviter les interactions éventuelles d'agents chimiques avec le PVC⁸.

Une méthodologie d'analyse permettant de quantifier toutes les semaines aussi bien les dégradations chimiques du PVC que la migration des plastifiants a été mise en place, et ceci dès les premiers stades de dégradation. Ces travaux ont été réalisés lors de deux campagnes identiques de vieillissement artificiel et pour deux éprouvettes à chaque fois. Les pertes de masse et de plastifiant des films ainsi que l'évolution de leurs propriétés mécaniques ont été déterminées. Le changement de couleur a été quantifié et complété par l'identification des dégradations chimiques éventuelles. Enfin, l'analyse de surface des films a également été réalisée en couplant plusieurs techniques de microscopie donnant des informations à différentes échelles.

Caractérisation des films

La quantification en présence d'étalons internes (le di-butyle phtalate et le di-méthyle azélate) des plastifiants présents dans les films a été réalisée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Ainsi $16,1 \pm 1,7$ wt% de di-octyle phtalate a été identifié, et également $7,7 \pm 2,7$ wt% de di-éthylhexyle azélate. Le taux de plastifiant global a été confirmé par analyse thermogravimétrique (25 ± 2 wt%). Le plastifiant majoritaire est donc un phtalate comme dans de nombreux objets en PVC, tandis que les azélates sont des plastifiants généralement utilisés pour améliorer la souplesse à basse température. Ces deux plastifiants ont également été détectés dans les exsudats collectés à la surface des films.

L'efficacité du nettoyage des exsudats a été évaluée en imageant la surface des films par microscopie optique puis par microscopie à force atomique (AFM) afin d'observer les altérations et les exsudats aux échelles mésoscopiques et nanométriques (fig. 1). Ainsi, le nettoyage permet l'élimination quasi-totale des exsudats initialement présents sans altérer la surface.

Analyses physico-chimiques des films en cours de vieillissement

La perte totale de plastifiant lors du vieillissement artificiel a été suivie par analyse thermogravimétrique (fig. 2). La perte de plastifiant des films est totalement corrélée à leur perte de masse, cependant elle s'avère significativement différente selon le mode de conditionnement. En effet, les films suspendus dans l'enceinte climatique ont perdu la quasi-totalité de leurs plastifiants (25 %) après 12 semaines de vieillissement, tandis qu'en conditionnement fermé, cette perte atteint seulement 7 % en 32 semaines. En revanche, la vitesse de perte de plastifiant est la même, que le PVC soit préalablement nettoyé ou non. Ainsi l'élimination des exsudats n'entraîne pas d'accélération du phénomène de migration des plastifiants.

L'évolution des propriétés mécaniques des films a également été suivie par analyse thermomécanique dynamique. Les films placés en conditionnement fermé ont des propriétés quasi-inchangées après 32 semaines de vieillissement artificiel, alors que ceux suspendus dans l'enceinte voient leur rigidité augmenter continûment jusqu'à atteindre celle d'un PVC non plastifié au-delà de 12 semaines. Ces résultats sont en accord avec les pertes de plastifiant mesurées.

Le vieillissement artificiel a également entraîné une modification de l'aspect visuel des films qui ont tous jauni de façon significative (fig. 3). En effet, si le nettoyage préalable ne modifie pas leur vitesse de coloration, l'incidence du conditionnement sur le vieillissement du matériau est mise

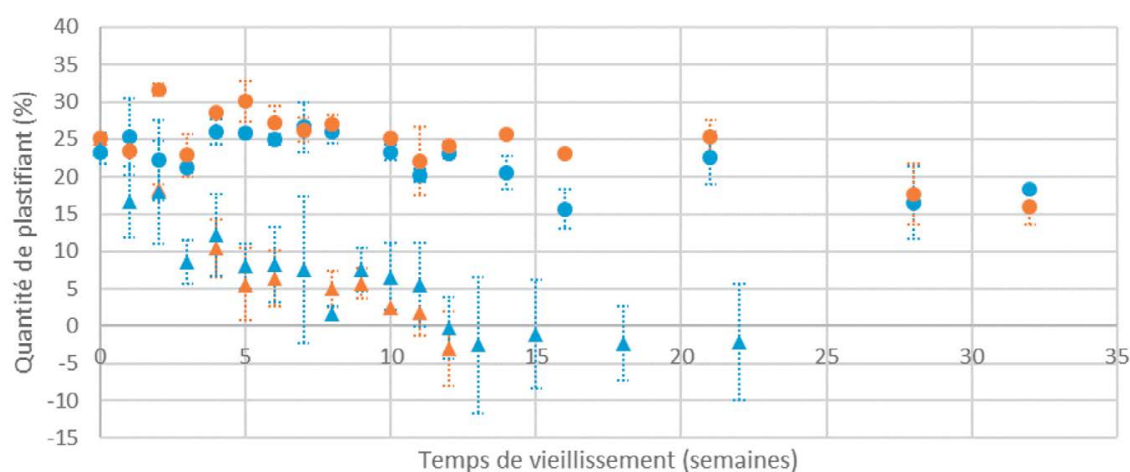


Fig. 2. Perte de plastifiant pour un PVC non traité (bleu) et pour un PVC pré-nettoyé (orange) en fonction du temps de vieillissement en conditionnement ouvert (Δ) et fermé (o).

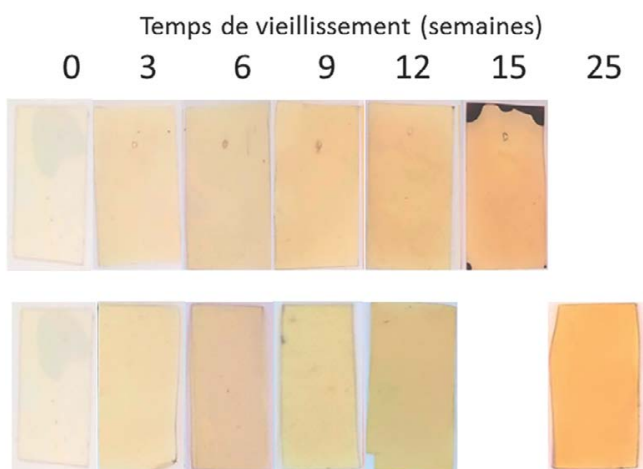


Fig. 3. Photographies d'un PVC préablement nettoyé à différents temps de vieillissement artificiel en conditionnement ouvert (en haut) ou fermé (en bas). © A. Royaux.

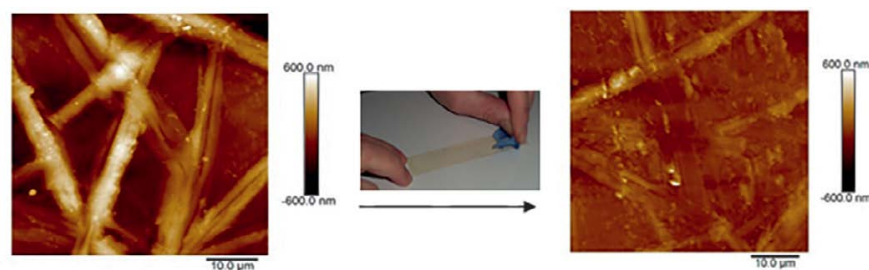


Fig. 4. Images topographiques obtenues par microscopie à force atomique ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) d'un PVC préablement nettoyé et vieilli artificiellement 15 semaines en conditionnement ouvert (à gauche), puis de nouveau nettoyé (à droite). © A. Royaux.

en évidence. Ainsi, l'observation visuelle, confirmée avec un suivi colorimétrique de l'indice de jaunissement b^* , montre que les PVC suspendus dans l'enceinte jaunissent sensiblement plus vite ($\Delta b^* = 14 \pm 1$) que ceux placés en conditionnement fermé ($\Delta b^* = 10 \pm 1$). Un noircissement partant des angles est de plus observé à partir de 15 semaines de vieillissement en conditionnement ouvert. Le jaunissement, caractéristique du phénomène de déshydrochloruration, a également été quantifié par spectroscopie UV-visible. Ce phénomène reste encore très limité car il n'est pas décelable par spectroscopie infrarouge, moins sensible que la spectroscopie UV-visible. En effet, par spectroscopie infrarouge, l'intensité des bandes entre 600 et 700 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation des fonctions C-Cl n'évolue pas, tandis que par spectroscopie UV-visible, l'évolution des bandes caractéristiques des polyènes formés lors de la déshydrochloruration, décelées notamment à 366 nm et 450 nm ¹¹, est faible. Par exemple, l'augmentation de l'absorbance à 450 nm après 20 semaines

est d'environ 0,5 lors du vieillissement des films suspendus et d'environ 0,3 lors du vieillissement en boîte de Pétri fermée. Ainsi, malgré le jaunissement des films confinés, la quantité d'acide chlorhydrique dégagé est suffisamment faible pour ne pas accélérer le processus de dégradation. De plus, cette conclusion a été confirmée par les résultats de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) qui ont mis en évidence des chaînes de PVC de masse molaire similaire avant et après vieillissement ; la déshydrochloruration n'a donc pas entraîné de coupures de chaînes.

Compte tenu de la migration importante de plastifiant mise en évidence pour les films vieillis en conditionnement ouvert, leur surface a été analysée par AFM et comparée à celle des films placés en conditionnement fermé et dont les plastifiants n'ont quasiment pas migré. Les images obtenues permettent d'identifier l'apparition de structures dendritiques dès la première semaine de vieillissement artificiel. Celles-ci sont observées quelle que soit la nature du conditionnement, c'est-à-dire même en l'absence de migration de plastifiant. L'analyse de surface en spectroscopie infrarouge révèle également la migration d'un nouvel additif du PVC corrélée à l'apparition de ces structures.

Celles-ci disparaissent en effet en quasi-totalité par simple nettoyage mécanique (fig. 4). L'additif, identifié par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, est peu courant ; il s'agit d'une protéine, la caséine, issue du lait et utilisée comme charge inerte ou ignifugeant. Sa présence montre la grande diversité de composition des objets en PVC, dont chaque composant peut avoir un effet particulier sur le vieillissement de l'objet.

Il est à noter qu'aucun exsudat lié à la migration des plastifiants n'apparaît en surface des films lors du vieillissement artificiel contrairement à ce qui est observé sur les matériaux vieillis naturellement. Ceci peut s'expliquer par le flux d'air plus important dans l'enceinte climatique que dans un musée, et qui induit l'évaporation du plastifiant dès sa migration en surface. En effet, bien que les taux de plastifiants au sein de l'enceinte n'aient pas été mesurés, la perte de plastifiants démontrée par analyse thermogravimétrique et GC-MS, couplée à l'absence d'exsudats, semble confirmer l'hypothèse de leur évaporation.

Conclusion

En résumé, ces vieillissements artificiels de films de PVC plastifiés anciens, vieillis naturellement en environnement muséal, ont permis d'étudier à la fois l'influence du conditionnement et l'effet du nettoyage des exsudats sur la cinétique de dégradation du PVC. Les résultats montrent que le confinement ralentit très nettement la perte de plastifiant. Le jaunissement n'est que sensiblement ralenti en conditionnement fermé, néanmoins aucune incidence du dégagement d'acide chlorhydrique en milieu confiné n'est décelée sur les échelles de temps considérées.

En ce qui concerne l'influence du nettoyage, le résultat principal est que l'élimination des exsudats par nettoyage

mécanique n'a pas d'effet sur le vieillissement ultérieur du PVC et notamment la vitesse de migration des plastifiants. Ainsi, il semble possible d'améliorer l'aspect visuel d'objets en PVC altérés sans accélérer leur processus de dégradation.

Même si les résultats obtenus ne concernent qu'une formulation donnée de PVC soumise à un vieillissement artificiel spécifique, ils apportent néanmoins des éléments pour la conservation et la restauration des œuvres en PVC plastifié. En outre, la méthodologie d'analyses mise en place peut être transposée à d'autres formulations de PVC.

Des travaux en cours sont consacrés à l'étude du vieillissement de ces films en PVC au contact de matériaux d'emballage couramment utilisés pour le stockage des objets du patrimoine.

Notes

1. Lavédrine, 2012 ; Bluzat, 2013 ; Barabant, 2013.
2. Le DOP et le DEHP sont classés REACH et leur utilisation est soumise à autorisation depuis 2013. Ils sont ainsi remplacés progressivement par le di-isononyl phtalate (DINP) et le di-isodécyl phtalate (DIDP).
3. Daniels, 2009.
4. Lavédrine, 2013.
5. Shashoua, 2003 ; Demir, Ulutan, 2015 ; Mrklic, Kovacic, 1998.
6. Ramel Rouzet, 2013.
7. Bollard, 2013.
8. Bollard *et al.*, 2011 ; Bollard, 2013 ; Morales Muñoz, 2010.
9. Ito, 2007 ; Jakubowicz, 1999 ; Audouin, 1992 ; Linde, 2014.
10. Hirschler, 2005.
11. Gardette, Lemaire, 1991.

Bibliographie

- Audouin L., 1992, "Thermal Aging of Plasticized PVC. II. Effect of Plasticizer Loss on Electrical and Mechanical Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 45 (12), p. 2097-2103.
- Barabant G., 2013, « La conservation des œuvres en polychlorure de vinyle plastifié : état des lieux, priorités et perspectives », *Technè*, n° 38, p. 22-24.
- Bluzat H., 2013, « Les œuvres gonflables en polychlorure de vinyle plastifié dans les collections patrimoniales », *Technè*, n° 38, p. 30-33.
- Bollard C., 2013, « Le nettoyage des biens culturels en polychlorure de vinyle plastifié : problématiques spécifiques et recherches en cours », *Technè*, n° 38, p. 25-29.
- Bollard C., Balcar N., Barabant G., Kuperholc S., 2011, "Effects of Cleaning Gel Systems on Various Plastics: a Preliminary Study on Plasticised PVC", Postprints of the conference Future Talks 2011, Munich.
- Bollard C., Balcar N., Barabant G., Kuperholc S., 2013, "Effects of Cleaning Gel Systems on Plasticised Poly(Vinyl Chloride): New Insights", Postprints of the conference Future Talks 2013, Munich.
- Daniels P. H., 2009, "A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 15 (4), p. 219-223.
- Demir A. P. T., Ulutan S., 2015, "Degradation kinetics of PVC plasticized with different plasticizers under isothermal conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (10), p. 41579-41591.
- Gardette J., Lemaire J., 1991, "Photothermal and Thermal Oxidations of Rigid, Plasticized and Pigmented Poly (vinyl chloride)", *Polymer Degradation and Stability*, 34, p. 135-167.
- Hirschler M. M., 2005, "Hydrogen chloride evolution from the heating of poly(vinyl chloride) compounds", *Fire and Materials*, 29 (6), p. 367-382.
- Ito M., 2007, "Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions", *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2), p. 260-270.
- Jakubowicz I., 1999, "Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (PVC)", *Polymer Degradation and Stability*, 66 (3), p. 415-421.
- Lavédrine B., 2013, « Plastiques et patrimoines », *Technè*, n° 38, p. 7-8.
- Lavédrine B., Fournier A., Martin G., 2012, *Preservation Of Plastic Artefacts in museum collections*, Comité des travaux historiques et scientifiques, Paris.
- Linde E., 2014, "Plasticizer migration from PVC cable insulation – The challenges of extrapolation methods", *Polymer Degradation and Stability*, 101, p. 24-31.
- Morales Muñoz C., 2010, "Surface modification of plasticized PVC by dry cleaning methods: Consequences for artworks", *Applied Surface Science*, 256 (11), p. 3567-3572.
- Mrklic Z., Kovacic T., 1998, "Thermogravimetric investigation of volatility of dioctyl phthalate from plasticized poly(vinyl chloride)", *Thermochimica Acta*, 322 (2), p. 129-135.
- Ramel Rouzet S., 2013, « Bilan sur la conservation des objets en matières plastiques : étude de trois collections », *Technè*, n° 38, p. 9-12.
- Shashoua Y. R., 2003, "Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly(vinyl chloride)", *Polymer Degradation and Stability*, 81 (1), p. 29-36.